

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 61[1986]-257475

Int. Cl. ⁴ :	C 23 C 16/30 C 01 B 21/087 C 23 C 16/50 // B 32 B 15/04 C 08 J 7/00 7/06
Sequence Nos. for Office Use:	6554-4K 7508-4G 6554-4K 2121-4F 7446-4F
Filing No.:	Sho 60[1985]-96103
Filing Date:	May 8, 1985
Publication Date:	November 14, 1986
No. of Inventions:	2 (Total of 4 pages)
Examination Request:	Not filed

PROTECTIVE FILM

Inventor:	Michio Arai TDK Corp. 1-13-1 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo
Applicant:	TDK Corp. 1-13-1 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo
Agents:	Motohiro Kurauchi, patent attorney, and 1 other

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A wear resistant protective film characterized by the fact that it is made of an amorphous compound with Si, C, N and H as the principal components; the atomic ratios of C and N to Si (taken as 1) are in the range of 0.2-2.0, respectively; and the atomic ratio of H to the entire compound is in the range of 2-22%.

2. A method for manufacturing wear resistant protective film characterized by the fact that in a plasma CVD chamber, while $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ is fed at a flow rate of 10-100 SCCM, N_2 is fed at a flow rate of 50-500 SCCM, and NH_3 is fed at a flow rate of 10-100 SCCM, film is formed under conditions including a power density of $0.5-1 \text{ W/cm}^2$, pressure in the range of 0.5-1.5 torr, and temperature of $250-500^\circ\text{C}$.

Detailed explanation of the invention

Technical field

This invention pertains to a wear resistant protective film. In particular, this invention pertains to a wear resistant protective film for a thermal head.

Prior art

Figure 1 is a diagram illustrating the basic constitution of the thermal head of a heat sensitive printer, the output device for fax machines, computer terminals, word processors, recorders, etc. In this constitution, resistance heater layer (2) is formed on the surface of ceramic substrate (1) having a heat-storing glaze layer on the surface. Lead layers (3), (3') are formed on the two ends for power application. In addition, as the uppermost layer, protective layer (4) is formed for preventing wear and damage of heater layer (2) and lead layers (3), (3') due to sliding of the heat sensitive paper. In application, as power is turned on between lead layers (3), (3'), resistance heater layer (2) generates heat, and the generated heat is sent through protective layer (4) to heat-sensitive paper to perform heat-sensitive recording.

The protective layer of the thermal head is required to have high hardness, high wear resistance, high heat resistance, and a sufficient durability to protect against the effects of sliding and heating over a long period of time.

There is yet no material that can sufficiently meet these strict demands of the protective layer. The conventionally used materials include Ta_2O_5 and SiC . However, Ta_2O_5 has a poor hardness and wear resistance. On the other hand, although SiC has a high hardness it has a poor durability, and a low crack resistance. Studies have also been made on SiO_2 . However, it reacts with the heat sensitive paper, and it has a high friction coefficient with the photosensitive paper [sic; heat-sensitive paper], so that sticking or other problems occur. As a result, it cannot be used.

In addition, in the summer or in the rain when there is a high humidity, alkali ions can invade the heat generating layer through the protective film. SiC, one of the excellent materials for protective films, cannot sufficiently solve this problem. Also, for the Si-O-B-based protective film that has been proposed, the boron [material] is very expensive.

Purpose of the invention

The purpose of this invention is to provide a protective film with excellent wear resistance, humidity resistance, heat resistance, and crack resistance. Another purpose of this invention is to provide a protective film with said excellent properties when used on a thermal head, in particular.

Abstract of the invention

This invention provides a wear resistant protective film characterized by the fact that it is made of an amorphous compound with Si, C, N and H as the principal components; the atomic ratios of these components are as follows:

$$0.2 \leq C/Si \leq 2.0$$

$$0.2 \leq N/Si \leq 2.0$$

$$2\% \leq H \leq 22\%$$

According to this invention, said protective film is formed using a method characterized by the fact that the film is formed by means of plasma CVD method using $Si(CH_3)_4$, N_2 , and NH_3 as the feed gases.

The protective film of this invention has high hardness and high wear resistance, and it can be used for a long time. It is believed that such excellent properties are mainly due to the functions of carbon and nitrogen. The protective film of this invention has a sufficiently high electrical insulating property. This is believed to be due to hydrogen contained in the film in addition to carbon and nitrogen. Also, the protective film of this invention can maintain the aforementioned characteristics without degradation at high temperature and high humidity, and this is believed to be mainly due to the nitrogen contained in it. $Si(CH_3)_4$ as a gas source can be procured at a low cost, and it acts to supply Si, C and H. If a nitrogen source is added the film can be formed. Consequently, the film is much less expensive than that prepared using a Si-O-B-based source.

The protective film of this invention has high wear resistance and excellent insulating properties. Also, it has a high humidity resistance, and it acts as an alkali ion barrier.

Specific explanation of the invention

In the following, this invention will be explained in detail with reference to the application examples. Figure 1 is a diagram illustrating the heater portion of the thermal head in an application example of this invention. (1) represents an alumina substrate with a glaze layer formed on it. (2) represents a three-dimensional compound thin film resistor layer of polysilicon with a thickness of 0.2 μm . (3) and (3') represent Au electrodes each having a thickness of 2 μm . (4) represents a protective film with a thickness of 3 μm .

The protective film of this invention is made of an amorphous compound with Si, C, N and H as its components as defined above. For the film with the ranges of contents of the components in this invention, not only is the wear resistance high, but also the heat resistance, humidity resistance, and crack resistance are high. Usually, the higher the content of Si, the higher the crack resistant strength. However, in consideration of the insulating property, too large of a Si content is undesirable. On the other hand, in consideration of the wear resistance, larger contents of C and N are preferred. Therefore, C/Si, H/Si are 0.2 or higher. Also, even when the content of hydrogen is as small as 2%, the wear resistance is high. At the same time, due to the presence of nitrogen, the humidity resistance is improved, and the resistance to alkali ions becomes higher. On the other hand, if the ratios of C/Si and N/Si are higher than 2.0, the durability is poor, and cracks may develop. Also, as far as hydrogen is concerned, the higher the content, the higher the crack resistant strength. On the other hand, the wear rate rises. Consequently, the limit is about 22%.

Application examples

In the following, this invention will be explained in detail with reference to the application examples. The protective film of this invention can be formed using the chemical vapor deposition method (plasma CVD), sputtering, etc. In particular, the former method is preferred.

Using parallel plate plasma CVD, film was formed on a substrate device measuring 100 μm x 300 μm (see Figure 1). The film forming conditions are as follows.

Gas flow

Si (CH ₃) ₄	10-100 SCCM
N ₂	50-500 SCCM
NH ₃	10-100 SCCM
Power density:	0.5-1 W/cm ²
Pressure:	0.5-1.5 Torr
Temperature:	250-500°C

For the printing elements (dots) for thermal heads having protective films that are prepared with different compositions, the following test was performed.

Usually, a step-stress test is a simple method for determining the crack resistance of the thermal head. In this method, the voltage applied on the heating resistor body for a prescribed time is gradually increased, and the variation in the resistance of the heating resistor body is measured. From the significant variation in the resistance and the cracks of the wear resistant protective film, the crack resistance of the wear resistant protective film is evaluated. The method for the test is as follows. That is, the scanning line printing time is 10 msec or longer; the scanning line division number is B48 division; the data transfer frequency is 1 MHz; the data transfer rate is 248 (B4M8); the printing voltage is 18.0-21.0 V; the printing rate is 20%; and the printing distance is 30 km. The dimensions of the heating resistors are 130 μm in width and 280 μm in length.

In the aforementioned step-stress test, the power (W/dot) applied to each heating resistor when cracks are generated is taken as the crack strength. Also, when the maximum printing density is applied to the recording paper, the value obtained by dividing the wear depth of the wear resistant protective film by the printing distance of the recording paper ($\mu\text{m}/\text{km}$) is taken as the wear rate.

Figure 2 is a diagram illustrating the wear rate of the thermal head shown in Figure 1 with SiCNH_x as the wear resistant protective film versus the hydrogen [content] of the crack strength (represented by $x/(3+x) \cdot 100\%$). Together with [increase in] the value of hydrogen [content], the crack strength is improved significantly. However, the increase in the wear rate is undesirable.

Then, with a 5 μm thick tungsten used as the electrode coated with the protective film of this invention, the test was performed at 60°C and 90%RH. It was found that when the atomic ratio of N to Si (taken as 1) is 0.2 or larger, the electrode was free of corrosion and the protective film did not peel off even after it was used 250 h or longer.

Figure 3 is a diagram illustrating the wear rate and crack strength for different values of the atomic ratio of C/N. It can be seen that the variation in the C/N ratio does not influence these properties.

As explained above, this invention provides a type of protective film with excellent quality by controlling the amorphous alloy composition of Si, C, N and H.

Brief description of figures

Figure 1 is a cross-sectional view illustrating the constitution of the thermal head. Figure 2 is a diagram illustrating the influence of the content of hydrogen on the protective film. Figure 3 is a diagram illustrating the relationship between the C/N ratio and properties.

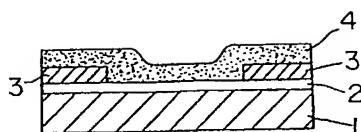


Figure 1

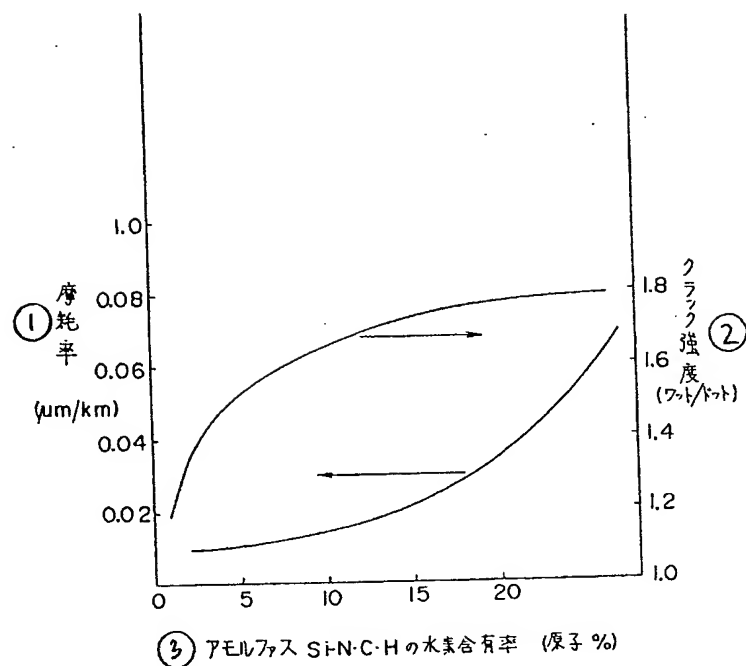


Figure 2

Key: 1 Wear rate
 2 Crack strength (W/dot)
 3 Content of hydrogen in amorphous Si-N-C-H (atom%)

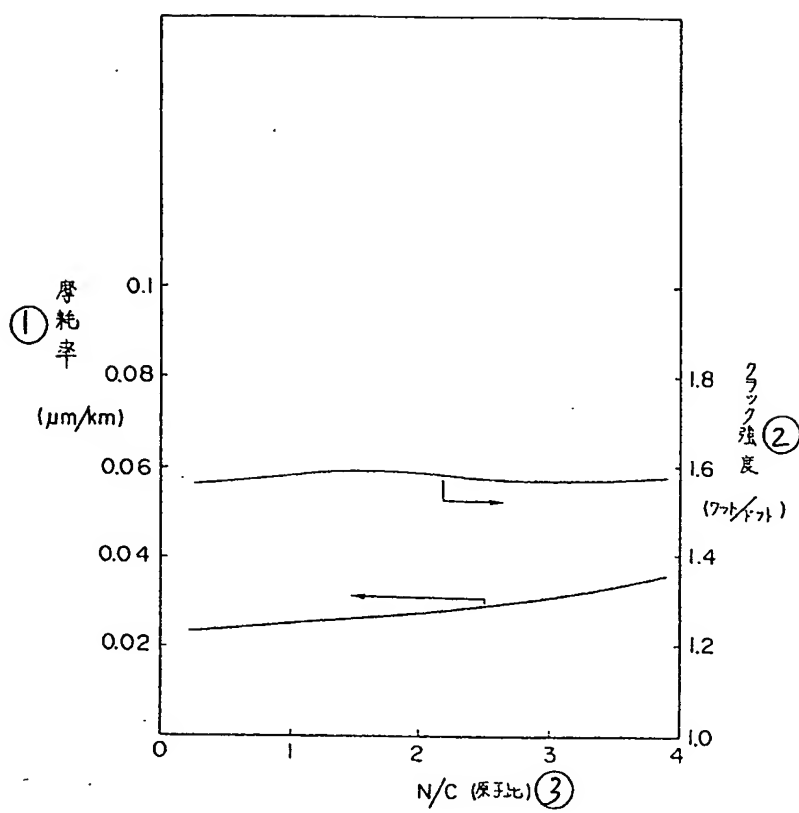


Figure 3

Key: 1 Wear rate
 2 Crack strength (W/dot)
 3 N/C (atomic ratio)

JP 61257475a.pdf

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-257475

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)11月14日
C 23 C 16/30		6554-4K	
C 01 B 21/087		7508-4G	
C 23 C 16/50		6554-4K	
// B 32 B 15/04		2121-4F	
C 08 J 7/00		7446-4F	
		7446-4F	審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 保護膜

⑮ 特 願 昭60-96103

⑯ 出 願 昭60(1985)5月8日

⑰ 発 明 者 荒 井 三 千 男 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 保護膜

2. 特許請求の範囲

- 1 S i、C、N 及び H を主成分とするアモルファス化合物より成り、C 及び N が原子比で表わして S i 1 に対してそれぞれ 0.2 ~ 2.0 の範囲にあり、H が原子比で表わして化合物全量 の 2 ~ 22 % の範囲内にある耐摩耗保護膜。
- 2 プラズマ CVD チャンバーに、S i (CH₃)₄ を 10 SCCM ~ 100 SCCM、N₂ を 50 SCCM ~ 500 SCCM 及び NH₃ を 10 SCCM ~ 100 SCCM の流量で流しながら、電力密度 0.5 ~ 1 W/cm²、圧力 0.5 ~ 1.5 Torr 及び温度 250 ~ 500 °C の条件で成膜する耐摩耗性保護膜の製造法。

3. 発明の詳しい説明

[技術分野]

本発明は耐摩耗性保護膜に関し、特にサーマルヘッド用耐摩耗性保護膜に関する。

[従来技術]

従来、ファクシミリ、コンピュータ端末、ワードプロセッサ、記録計等の出力方式の一つとして用いられている感熱プリンターのサーマルヘッドは、基本的には例えば第1図のように、表面に蓄熱用グレース層を有する磁器基板1の表面に抵抗発熱体層2を形成し、さらにその両端に通電のためのリード層3、3'を設けた上、最上層として、感熱紙との摺接による発熱体層2やリード層3、3'の摩耗、破損を防止するため、保護層4が設けられる。使用において、リード層3、3'間に通電すれば抵抗発熱体層2は発熱してこの熱を保護層4を介して感熱紙上に与え、感熱記録を行う。

サーマルヘッドの保護層としては、高い硬度と、耐摩耗性と、耐熱性とを有し、その結果長期間にわたる摺接及び長期間にわたる発熱に対して十分にその機能を發揮できるものが要求される。

このような厳しい条件に対応できる保護層材料

としては十分満足なものはない。従来から使用されているものは Ta_2O_5 や SiC などであるが、 Ta_2O_5 は硬度耐摩耗性の点で劣る。また SiC は高い硬度を有するが、じん性がなく耐クラック性が低い。また SiO_2 も検討されたことがあるが感熱紙と反応したり、また感光紙との摩擦係数が高くステイティング等のトラブルを起こすので使用されていない。

さらに、夏期や雨期のような高湿度環境においてはアルカリイオンが保護膜を通して発熱層へ侵入することがあり、すぐれた保護膜の1つとされている SiC では十分に対処できない。一方、 $Si-O-B$ 系の保護膜も提案されているがホウ素は非常に高価な材料である。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、耐摩耗性、耐湿性及び耐熱、耐クラック性の優れた保護膜を提供することにある。本発明の他の目的は、特にサーマルヘッドにおける上記のすぐれた性質を有する保護膜を提供することにある。

3

に入手できるが、 Si 、 C 、 H の供給源となり、これに窒素源を追加するだけで成膜できる。従つて、 $Si-O-B$ 系のものに比してはるかに安価となる。

本発明の保護膜は耐摩耗性にすぐれ、絶縁性にすぐれ、さらに耐湿性にすぐれてアルカリイオンバリアーとしても作用することが分つた。

〔発明の具体的説明〕

以下、本発明の実施例を説明する。第1図は、本発明の一実施例によるサーマルヘッドの発熱体部を示しており、1はグレース層を設けたアルミナ基板、2は $0.2\mu m$ 厚の $poly Si$ の3元化合物薄膜抵抗体層、3、3'は $2\mu m$ 厚の Al 電極、4は $3\mu m$ 厚の保護膜である。

本発明の保護膜は Si 、 C 、 N 及び H を成分とする（微少な不純物は許容する）アモルファス化合物であり、先きに定めた通りである。本発明の組成範囲にあると、耐摩耗性は勿論のこと、耐熱性、耐湿性及び耐クラック性も高い。一般に Si が多いとクラック強度が大きくなるが絶縁性の面

〔発明の概要〕

本発明は Si 、 C 、 N 及び H を主成分とするアモルファス化合物より成り、原子比で表わしてこれらの成分が

$$0.2 \leq C/Si \leq 2.0$$

$$0.2 \leq N/Si \leq 2.0$$

$$2\% \leq H \leq 22\%$$

の範囲にある、耐摩耗性保護膜である。

また本発明は原料ガス源として $Si(CH_3)_4$ 、 N_2 、及び NH_3 を用いてプラズマCVD法で成膜することの特徴とする方法により、上記の保護膜を形成する。

本発明の保護膜は、高い硬度と耐摩耗性を有し、長時間の使用に耐える。これは主に炭素と窒素の作用と考えられる。本発明の保護膜は、十分な電気絶縁性を有するが、これは炭素及び窒素の外、水素が含有されるためと思われる。また、本発明の保護膜は高温高湿下でも上記の特性を損われないが、これは主に窒素が含有されているためと思われる。また、ガス源として $Si(CH_3)_4$ は安価

4

からはあまり多量であつてはならない。一方、耐摩耗性の面からは C 及び N が多い程良い。従つて C/Si 、 N/Si は 0.2 以上とする。又、水素の含有量も少なくとも 2% とすれば耐摩耗性が良くなる。同時に窒素の存在により耐湿性が改善され、アルカリイオンに対する抵抗性が増す。一方、 C/Si 、 N/Si が 2.0 を超えるとじん性を欠き、クラックが生じる。また水素については、含有率が高い程クラック強度が大きくなるが、逆に摩耗率が增大するので約 22% を限界とする。

実施例

以下、本発明の実施例を詳しく説明する。本発明の保護膜は気相成長法（プラズマCVD）やスパッタリングなどにより成膜できるが、好ましくは前者を用いる。

平行平板形のプラズマCVD法により、 $100\mu m \times 300\mu m$ の下地デバイス（第1図参照）の上に成膜を行つた。成膜条件は次の通りであつた。

ガスフロー

Si(CH ₃) ₄	10~100 SCCM
N ₂	50~500 SCCM
NH ₃	10~100 SCCM
電力密度	0.5~1 W/cm ²
圧力	0.5~1.5 Torr
温度	250~500℃

こうして得られた種々の組成の保護膜を有するサーマルヘッド用印字要素(ドット)について試験を行った。

一般にサーマルヘッドの耐クラック性を簡単に知る方法は、ステップストレステストである。この方法では、発熱抵抗体に一定時間印加する電圧を次第に大きくしながら発熱抵抗体の抵抗変化を測定して耐摩耗性保護膜のクラックに伴う大きな抵抗変化から耐摩耗性保護膜の耐クラック性を評価する。テストに用いた方法は次の通りである。すなわち、走査線印字時間10 msec以上、走査線分割数B48分割、データ転送周波数1 MHz、データ転送量248(B4MB)、印字電圧18.0

7

時間以上にわたって電極の腐食も保護膜のはがれも生じなかつた。

次に、C/N 原子比を変えて摩耗率及びクラック強度を調べたところ、第3図に示す結果を得た。これにより、C/N 比の変化は物性に影響を与えないことが分つた。

以上のように、本発明は、Si、C、N、Hのアモルファス合金組成を制御することによりすぐれた保護膜を提供し得たものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はサーマルヘッドの構造を示す断面図、第2図は水素の含有率が保護膜に与える影響を示す図、及び第3図はC/N 比と物性の関係を示す図である。

~210V印字率20%及び走行距離30Kmである。発熱抵抗体の寸法は、幅130μm、長さ280μmである。

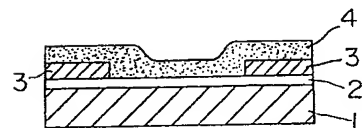
前記ステップストレステストにおいて、クラックの生じた発熱抵抗体当りの印加電力(ワット/ドット)をもつてクラック強度とする。また、印字濃度最大における印加電力で記録紙を走行させた場合、記録紙の走行距離で耐摩耗性保護膜の摩耗深さを除した値(μm/Km)をもつて摩耗率とする。

第2図は、SiCNH_xを耐摩耗性保護膜として用いた前記第1図のサーマルヘッドの摩耗率とクラック強度の水素(ただしx/(3+x)×100%で表示)に対する依存性を示したものである。水素の値とともにクラック強度は急激に改替される。摩耗率は増加し好ましくない。

次に、電極にタングステンをを用い、それに本発明の保護膜を5μmの厚さにかぶせて60℃、90%RHの条件下に試験を行ったところ、Si1に対するNの原子比が0.2以上あれば、250

8

第1図



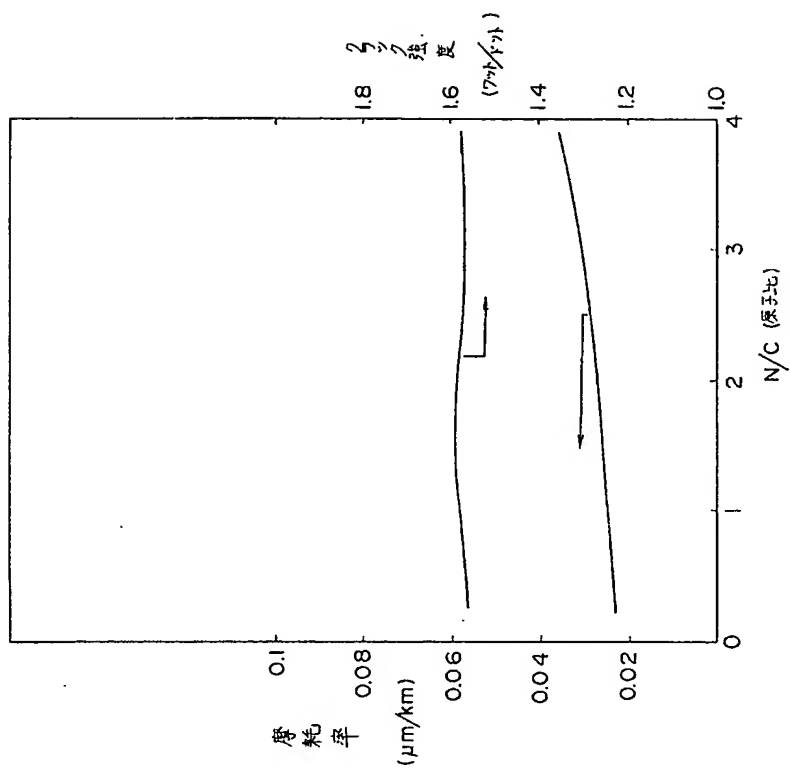
代理人の氏名 倉内基弘



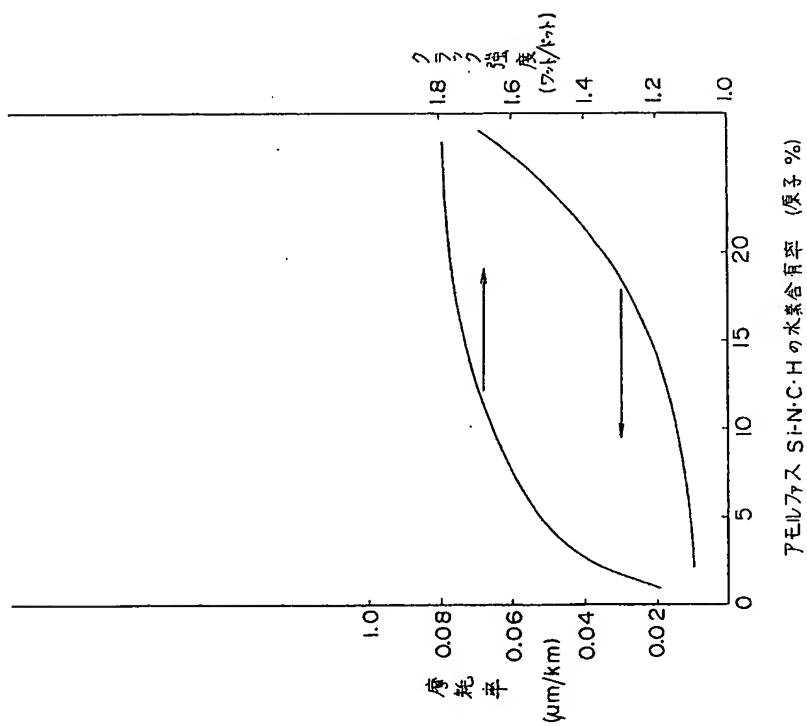
同 風間弘志



第3図



第2図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-257475

(43)Date of publication of application : 14.11.1986

(51)Int.Cl.

C23C 16/30

C01B 21/087

C23C 16/50

// B32B 15/04

C08J 7/00

C08J 7/06

(21)Application number : 60-096103

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.05.1985

(72)Inventor : ARAI MICHIO

(54) PROTECTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a protective film having superior resistance to wear, moisture, heat and cracking by forming a film under specified conditions while feeding gaseous $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, N_2 and NH_3 each at a prescribed flow rate to a plasma CVD chamber.

CONSTITUTION: A film is formed on a device by a plasma CVD method using flows of 10W100 SCCM gaseous $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, 50W500 SCCM gaseous N_2 and 10W100 SCCM gaseous NH_3 under the conditions of 0.5W1W/cm² power density, 0.5W1.5Torr pressure and 250W500°C temp. The resulting protective film is made of an amorphous compound contg. Si, C, N and H as the principal components. In the composition, the atomic ratio of C/Si is 0.2W2.0, that of N/Si is 0.2W2.0, and the amount of H is 2W<22atom%. The protective film is suitably formed on the thermal head of a heat sensitive printer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭61-257475

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 序内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)11月14日

C 23 C 16/30	6554-4K
C 01 B 21/087	7503-4G
C 23 C 16/50	6554-4K
B 32 B 15/04	2121-4F
C 08 J 7/00	7446-4F
C 08 J 7/06	7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 保護膜

⑮ 特 願 昭60-95103

⑯ 出 願 昭60(1985)5月8日

⑰ 発 明 者 荒 井 三 千 男 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 保護膜

2. 発明の要旨

1. Si、C、N及びBを主成分とするアモルファス化合物より成り、C及びNが原子比で表わして6:1に対してそれぞれ0.2〜2.0の範囲にあり、Bが原子比で表わして化合物全量の1〜2.2%の範囲内にある耐熱性保護膜。
2. プラズマCVD法を用いて、Si(CH₃)₄を10 SCCM〜100 SCCM、N₂を30 SCCM〜300 SCCM及びNH₃を10 SCCM〜100 SCCMの流速で流しながら、電力密度0.5〜1 W/cm²、圧力0.5〜1.5 Torr及び温度250〜800℃の条件で成膜する耐熱性保護膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【技術分野】

本発明は耐熱性保護膜に関し、特にサーマルヘッド用耐熱性保護膜に関する。

【従来の技術】

従来、ファクシミリ、コンピュータ端末、ワードプロセッサ、記録装置等の出力方式の一つとして用いられている感熱プリンターのサーマルヘッドは、基本的には概ね図1図のように、図面に示されるグレース層を有する基板層1の表面に抵抗加熱体層2を形成し、さらにその両面に導電のためのリード層3、3'を設けた上、最上層として、感熱紙との接触による発熱体層2やリード層3、3'の腐蝕、破損を防止するため、保護層4が設けられる。使用において、リード層3、3'間に通電すれば感熱体層2は発熱してこの熱を保護層4を介して感熱紙上に与え、感熱記録を行う。

サーマルヘッドの保護膜としては、高い硬度と、耐摩耗性と、耐熱性とを有し、その製造工程間にわたる損傷及び使用時にわたる発熱に対して十分にその機能を発揮できるものが要求される。

このような厳しい条件に対応する保護膜が